بررسی مقایسه‌ای رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک*

آرش فتاح الحسینی[۱]		سجاد علی‌زاد[۲]		محسن اسدی اسدآباد[۳]

چکیده

در این تحقیق، چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار (بدون نیکل) توسط کوره‌ی ذوب القایی تحت خلاء تولید شد. پس از آن، و رق‌هایی از فولادهای تولید شده به‌ضخامت ۱۰ میلی‌متر، با فرایندهای متوالی نورد داغ به‌دست آمد. رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، با انجام آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. نتایج نشان دادند که پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی، با گذشت زمان به‌سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد. افزون بر این، نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چهار فولاد آستنیتی رفتار رویینگی قابل قبولی را ارائه می‌دهند. نمودارهای نایکویست چهار فولاد آستنیتی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، یک حلقه‌ی خازنی در فرکانس‌های بالا و میانی و یک حلقه‌ی القایی در فرکانس‌های کم را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار، رفتار خوردگی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

A Comparative Investigation of Corrosion Behaviour of Four Cr-Mn Austenitic Steels and 316L Stainless Steel in 0.1 M H_2SO_4 Solution

A. Fattah-alhosseini		S. Alizad		M. Asadi Asadabad

Abstract

In this study, four Cr-Mn austenitic steels (Ni-free) were fabricated by vacuum induction melting. Several plates with 10 mm thickness were produced by hot-rolling. Corrosion behaviour of Cr-Mn austenitic steels and 316L stainless steel in 0.1 M H_2SO_4 solution was investigated using open-circuit potential, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test techniques. The results indicated that the open-circuit potentials of four Cr-Mn austenitic steels are shifted towards positive values. In addition, the potentiodynamic polarization curves suggested that four Cr-Mn austenitic steels represent comparable passive behaviour within the 0.1 M H_2SO_4 solution. Nyquist plots for the Cr-Mn steels in 0.1 M H_2SO_4 solution also showed a capacitive loop at high and medium frequencies and an inductive loop at low frequencies.

Key Words Cr-Mn Austenitic steel, Corrosion behaviour, Potentiodynamic polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۱/۲۴ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۲/۲۹ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

(۲) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان

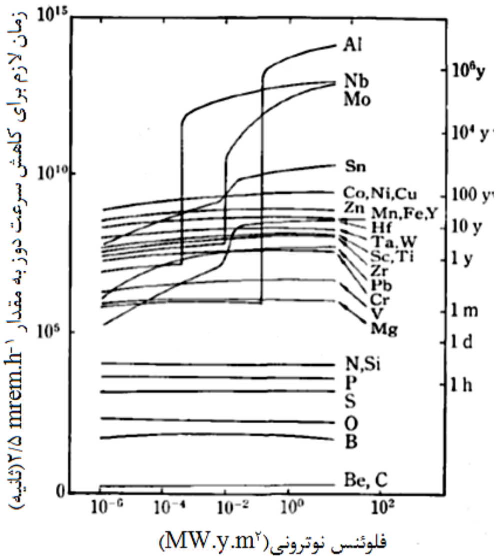
(۳) استادیار، پژوهشکده‌ی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، اصفهان

مقدمه

رادیواکتیویته‌ی القـایی (Induced radioactivity) عناصر، اصلی‌ترین مشکل استفاده از فولادهای زنگ‌نزن سری ۳۰۰ در صنایع نیروگاهی است [1]. از آن‌جـا کـه مواد در معرض نوترون‌های پر انرژی فعّال مـی‌شـوند، موضوع کاهش رادیواکتیویته‌ی مواد در معرض تشعشع یکی از مهم‌ترین مسائل از نقطه‌نظر ایمنـی، تعمیراتـی، مدیریت زباله‌ها و آلودگی محیط زیست برای نیروگاها می‌باشد [2].

پدیده‌ی رادیواکتیویته‌ی القایی، در مـورد بسـیاری از عناصر توسط محققان بررسی شده اسـت. در شـکل (۱)، زمان لازم برای کاهش نرخ دوز dose سطح بـه - مقدار $2/5\ mrem.h^{-1}$ (کـه در بسـیاری از مـوارد یـک سطح ایمن در نظر گرفتـه مـی‌شـود)، بـرای بعضـی از عناصر نشان داده شده است. بـا توجـه بـه شـکل (۱)، عناصـری ماننـد سیلیسـیم، کـربن و بـور در فلـوئنس نوترونی برابر با $1 MW.y.m^2$، زمان خنک شـدن خیلـی کمی را نشان می‌دهند. برای عنصر کروم، زمـان خنـک شدن تقریباً ۱ سال و برای عناصر آهن و تنگستن، ایـن زمان حدود ۱۰ سال است. این در حالی است که نیکل در همان مقدار فلوئنس نوترونی، برای خنک شـدن بـه زمانی حدود ۱۰۰ سـال نیـاز دارد. زمـان خنـک شـدن برخی از عناصر مانند نایوبیم، آلومینیم، مولیبدن و قلـع، به‌مقـدار فلـوئنس نـوترونی آن‌هـا بسـتگی دارد [2,3]. عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نایوبیم، مس، سـرب و آلومینیم، جزو عناصری با رادیواکتیویته‌ی بالا محسوب می‌شوند و حضور آن‌ها در مـواد در معـرض تشعشـع، باعث ایجاد مشـکلات رادیواکتیـو مـی‌شـود. بنـابراین، غلظت آن‌ها باید تا حد ممکن محدود شود [4].

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سـری ۳۰۰، در برابـر بسیاری از محیط‌های خورنده ماننـد اسـیدهای آلـی و محیط‌های حاوی یون کلر، مقاومت به خوردگی خوبی دارند، امّا در برخی از محـیط‌هـا ماننـد مـذاب فلـزات سدیم، قلع و لیتیم، به‌دلیل حضور نیکـل، مقاومـت بـه خوردگی خوبی ندارند. بسیاری از محققان، دلیـل ایـن کاهش مقاومت به خوردگی را حل شدن مستقیم نیکـل در مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم دانسته‌انـد. بـه ایـن ترتیب، کاهش درصد نیکل در فولادهای آستنیتی باعث افزایش مقاومت در برابر خورگی فلز مـذاب مـی‌شـود [5].



شکل ۱ زمان لازم برای خنک شدن مواد دیواره‌ی اوّل محفظه‌ی واکنش و کاهش نرخ دوز سطح به مقدار $mrem.h^{-1}$ ۲/۵ [2].

افزون بر این، باید توجه داشت کـه نیکـل عنصـر آلیاژی گـران‌قیمـت در فولادهـای زنـگ‌نـزن اسـت و جای‌گزینی آن با عناصر ارزان‌تر مانند منگنـز و کـربن، قیمـت ایـن فولادهـا را بـه‌طـور چشـم‌گیـری کـاهش می‌دهد[6].

مشکلات فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی (به‌خصوص برای کاربرد در نیروگاه‌های تولید انـرژی) سـبب شـده است تا محققان تـلاش زیـادی بـرای اصـلاح ترکیـب شیمیایی این دسته از فولادهای زنگ‌نزن به‌عمل آورند. همان‌گونه که گفته شد، عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نایوبیم، مس و آلـومینیم مـی‌بایـد از ترکیـب شـیمیایی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی حذف و با عناصـر مناسـب دیگر جای‌گزین شوند [6].

در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰٤، به‌دلیل نبـود مولیبـدن، مـس و آلـومینیم، مهـم‌تـرین مسـأله جای‌گزینی نیکل با عناصر مناسب دیگر اسـت. منگنـز

مهم‌ترین عنصر جای‌گزین برای نیکل در طرّاحی فولادهای کم‌فعّال آستنیتی است. منگنز نسبت به نیکل، از قدرت پایدارسازی آستنیت کم‌تری برخوردار است و از آن‌جا که افزودن بیش از حد منگنز باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی می‌شود، باید از ترکیبی از کربن و منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد [6-8].

البته باید در نظر داشت که افزودن بیش از حد کربن به فاز آستنیت، باعث تشکیل $M_{23}C_6$ در مرز دانه‌ها و کاهش چقرمگی و مقاومت به خوردگی فولاد می‌شود. بنابراین، باید از ترکیب بهینه‌ای از عناصر کربن و منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد. افزون بر این، باید توجه داشت که می‌باید غلظت عناصری که باعث ناپایداری فاز آستنیت می‌شوند (مانند کروم، سیلیسیم، تنگستن، وانادیم و تیتانیم) را تا حد امکان کم کرد [9].

هدف از انجام این تحقیق، مقایسه‌ی رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار (بدون نیکل) تولید شده، در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار با یک‌دیگر و با فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱٦ کم کربن می‌باشد.

مواد و روش تحقیق

چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار جدیداً طرّاحی شده، به‌روش ذوب القایی تهیّه شدند. در جدول (۱)، ترکیب شیمیایی این فولادها به‌همراه ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱٦ کم کربن نشان داده شده است. برای تولید ورق، عملیّات نورد داغ بر روی شمش‌های ریخته‌گری شده انجام شد. برای این‌منظور، شمش‌های تولیدی با ضخامت ٤۰ میلی‌متر در دمای ۱۲۰۰ °C به‌مدّت زمان ۲ ساعت گرم شدند. پس از آن، ابتدا ضخامت به ۳۰ و سپس به ۲۲ میلی‌متر کاهش یافت. در ادامه، ورق‌ها به‌مدّت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۱۰۰ °C گرم شدند و ضخامت به ۱۸ و در نهایت، به ۱۰ میلی‌متر رسانده شد. پس از سرد شدن فولاد در هوا برای حصول ساختاری همگن، عملیّات تاب‌کاری انجام شد. به‌این منظور، ابتدا ورق‌ها در دمای ۱۰۵۰ °C به‌مدّت ۱ ساعت گرم و سپس، در آب سریع سرد شدند.

برای مقایسه‌ی رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی تولید شده، الکترودِ کاری تهیّه شد. برای این‌منظور، پس از اتصال سیم مسی روکش‌دار به نمونه‌ها و انجام مانت سرد، عملیّات سنباده‌زنی در حالت تر تا سنباده‌ی شماره‌ی ۱۲۰۰ و عملیّات چربی-زدایی انجام شد. سپس، نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شده شسته شدند و پس از خشک کردن با هوای گرم، آزمون‌های الکتروشیمیایی مورد نظر به‌سرعت بر روی آن‌ها انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن بر حسب درصد وزنی

	کربن	کروم	منگنز	نیکل	سیلیسیم	مولیبدن	فسفر	گوگرد	وانادیم	تیتانیم
فولاد کروم و منگنزدار اوّل (S1)	۰/۲۳۳	۱۲/٦٦	۱۸/٥٤	---	۰/۰٦۷٦	---	۰/۰۰٦٥	۰/۰۰۸۷	۰/۰۷۲۱	۰/۰۰۰۳۲
فولاد کروم و منگنزدار دوّم (S2)	۰/۲۷۷	۱۱/۹۹	۱۹/٥۸	---	۰/۱۷٦	---	۰/۰۰٦٦	۰/۰۱۱۳	۰/۰٥٥۱	۰/۰۰۰۲۰
فولاد کروم و منگنزدار سوّم (S3)	۰/۰٥۳	۱۱/۳۱	۲۳/۸٥	---	۰/۷۷٦	---	۰/۰۰٥۸	۰/۰۰۹۷	۰/۰٤۷۹	۰/۰۰۰۳۷
فولاد کروم و منگنزدار چهارم (S4)	۰/۲۹٤	۱۰/۳۲	۱۸/۲٦	---	۰/۱۰۳	---	۰/۰۰٥٥	۰/۰۰۷۷	۰/۰٥۰۱	۰/۰۰۲۰
فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن	۰/۰۳	۱۷/٥۰	۱/٤	۱۳/٤	۰/٤۷	۲/۳۲	۰/۰۳	۰/۰۳	---	---

تمامی آزمون‌ها با استفاده از پیل استاندارد سه الکترودی، یک عدد الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و الکترود نقره/ کلرید نقره به‌عنوان الکترود مرجع، انجام شدند. گفتنی است که در این پژوهش، تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکترود مرجع گزارش شده است. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک استفاده شده است.

به‌منظور ارزیابی رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به‌مدّت زمان نیم ساعت غوطه‌ور شد تا به‌حالت پایدار برسد. سپس، آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ روبش پتانسیل برابر با ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [10-12]) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه‌ی موج ۱۰ میلی‌ولت، انجام شدند [13].

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات اُتولَب (Auto-lab) و نرم‌افزار نُوا (NOVA) استفاده شد و برای اطمینان از به‌دست آمدن نتایج دقیق، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

نتایج و بحث

آزمون تغییرات پتانسیل مدار

در شکل‌های (۲- الف) و (۲- ب)، به‌ترتیب نمودارهای تغییرات پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار تولیدی و فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک برحسب زمان نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، در ابتدای غوطه‌وری، پتانسیل‌های چهار فولاد آستنیتی و فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن به‌طور سریع کاهش می‌یابند و این نشان‌دهنده‌ی انحلال لایه‌ی اکسیدی تشکیل شده بر روی سطح در محیط اسیدی است. امّا با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به‌سمت مقادیری مثب انتقال می‌یابد. این روند برای سایر فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه نیز گزارش شده است [14]. این رفتار، نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه‌ی رویین و بیش‌تر شدن نقش محافظ کننده‌ای آن با گذشت زمان می‌باشد.

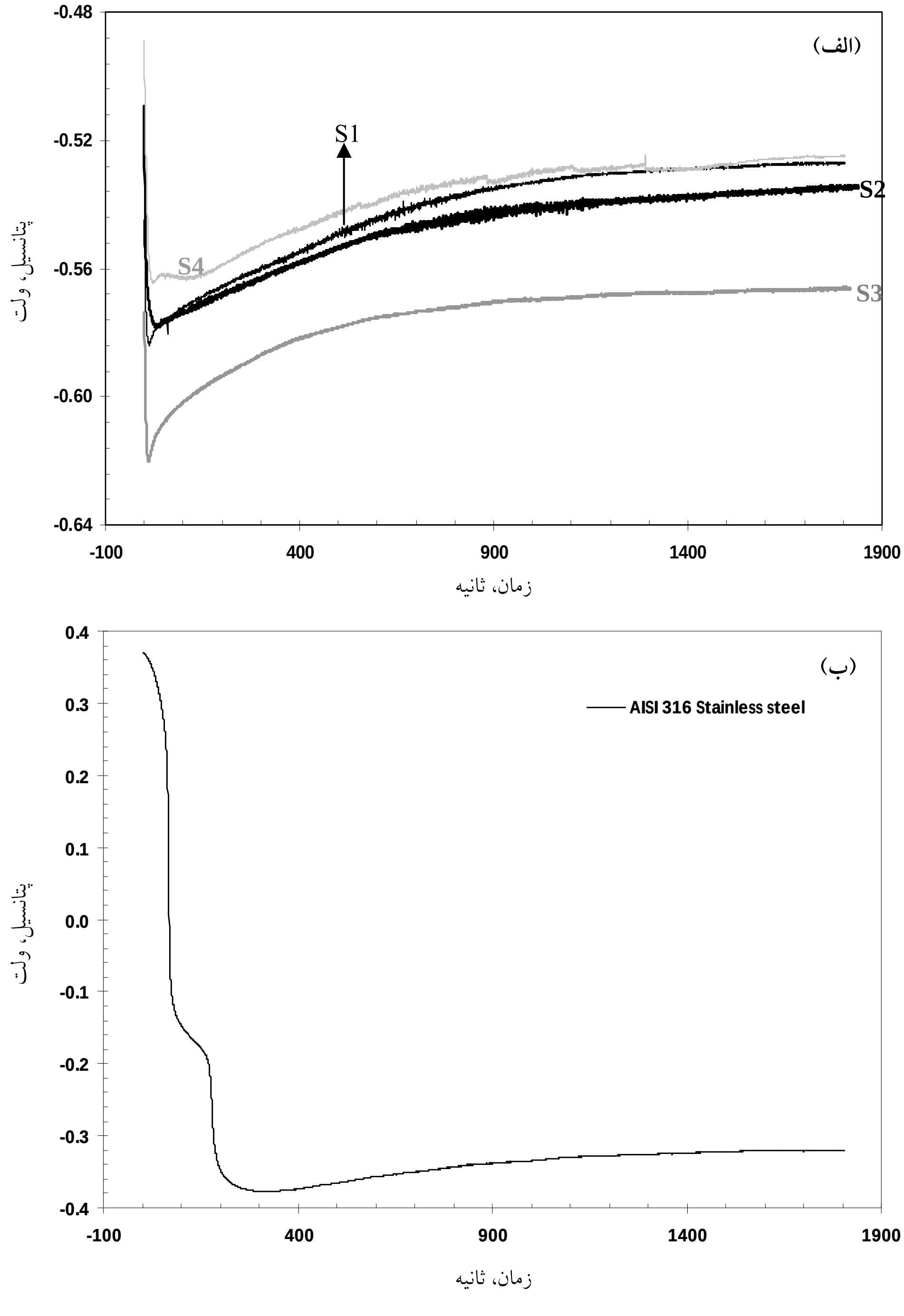
افزون بر این، شکل (۲) نشان می‌دهد که پس از گذشت نیم ساعت قرارگیری الکترودهای کاری در محلول، حالت کاملاً پایدار به‌دست آمده است.

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

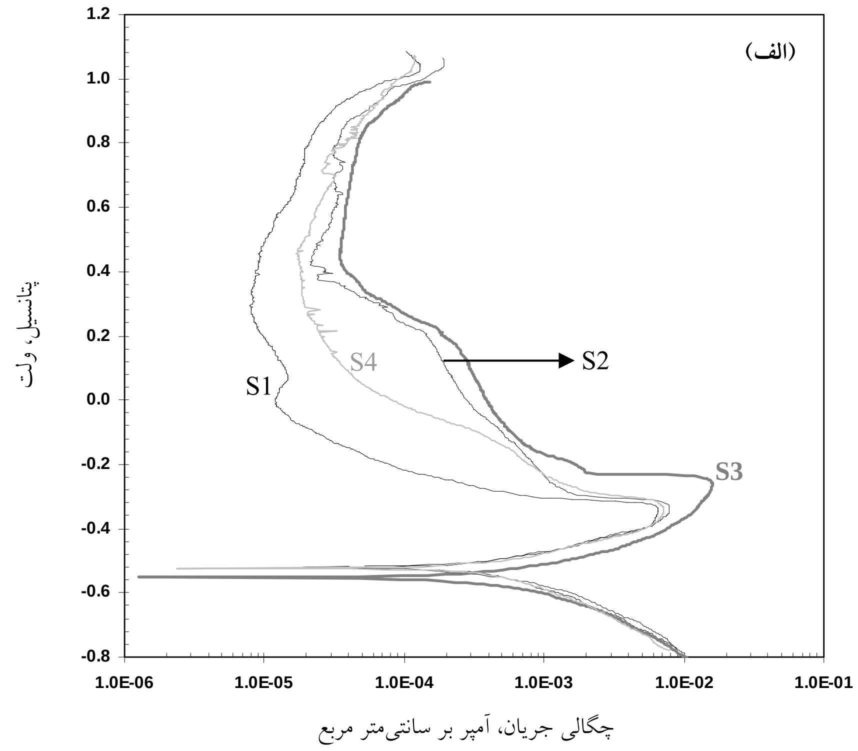
شکل‌های (۳- الف) و (۳- ب)، به‌ترتیب نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک پس از غوطه‌وری به‌مدّت زمان نیم ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳- الف) مشاهده می‌شود، چهار فولاد آستنیتی مانند فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن رفتار رویینگی را نشان می‌دهند و محدوده‌ی رویینگی برای هر چهار فولاد آستنیتی تولیدی، به‌طور تقریبی در حدود ۱/۲ ولت است. افزون بر این، با مشاهده‌ی شکل (۳- الف) آشکار می‌شود که شروع منطقه‌ی رویینِ گذرا برای هر چهار فولاد آستنیتی، در پتانسیل تقریبی ۰/۹ ولت است. در این ناحیه، چگالی جریان با افزایش پتانسیل شروع به افزایش می‌کند.

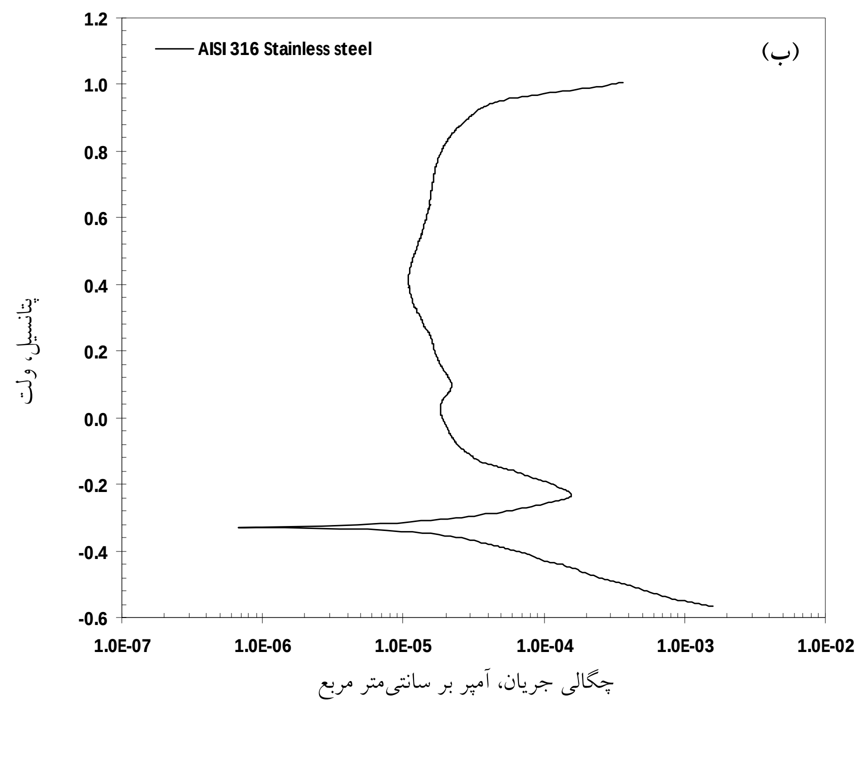
در جدول (۲)، مقادیر چگالی جریان، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان بحرانی رویینگی که از نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در شکل (۳) به‌دست آمده‌اند، نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، چگالی جریان خوردگی چهار فولاد آستنیتی تولیدی، در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، در محدوده‌ی 10^{-4} آمپر بر سانتی‌متر مربع است و این نشان‌دهنده‌ی مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی است. البته در این جدول

مشاهده می‌شود کـه چگـالی جریـان خـوردگی فـولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کـم کـربن در محلـول ۰/۱ مـولار اسـید سولفوریک، در محدوده‌ی 10^{-5} آمپر بر سانتی‌متر مربـع واقع است که در حدود ۱۰ برابـر کـم‌تـر از فولادهـای آستنیتی تولیدی است.



شکل ۲ نمودارهای تغییرات پتانسیل مدار باز؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و (ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک.





شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون پتانسیودینامیک؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و (ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک پس از نیم ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر با ۱ میلی‌ولت در ثانیه).

جدول ۲ مقادیر چگالی جریان، پتانسیل خوردگی و چگالی جریان بحرانی رویینگی چهار فولاد آستنیتی تولیدی

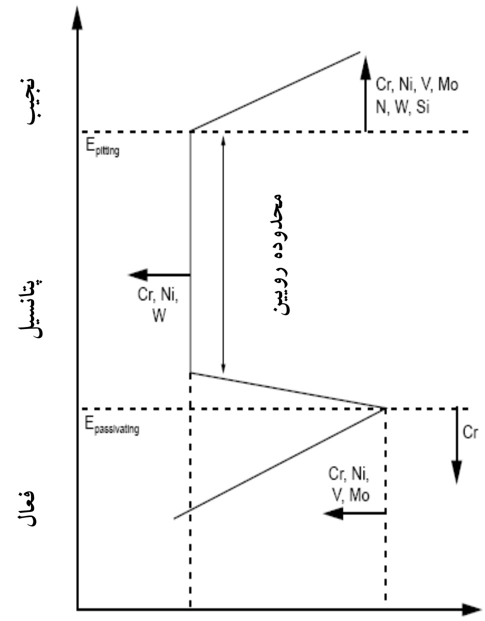
	چگالی جریان خوردگی (آمپر برسانتی‌متر مربع)	چگالی جریان بحرانی رویینگی (آمپر بر سانتی‌متر مربع)	پتانسیل خوردگی (ولت)	پتانسیل رویینگی اولیه (ولت)	پتانسیل شکست لایه‌ی رویین (ولت)
فولاد کروم و منگنزدار اوّل (S1)	٤/٣ × ١٠-٤	٦/٤٣ × ١٠-٣	-۰/۵۱۸	-۰/۳۲۵	۰/۷۹۹
فولاد کروم و منگنزدار دوّم (S2)	٤/١ × ١٠-٤	٧/٧٤ × ١٠-٣	-۰/۵۲٤	-۰/۳۲۳	۰/۷۹۳
فولاد کروم و منگنزدار سوّم (S3)	٣/٧ × ١٠-٤	١/٥٣ × ١٠-٢	-۰/۵۵۲	-۰/۲۵۰	۰/۷۸۸
فولاد کروم و منگنزدار چهارم (S4)	٣/٤ × ١٠-٤	٦/٨٥ × ١٠-٣	-۰/۵۲۵	-۰/۳۲۰	۰/۷۸۳
فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن	١/٣ × ١٠-٥	١/٥١ × ١٠-٤	-۰/۳۲۹	-۰/۲۲۲	۰/۹۳٦

در جدول (۲)، مشاهده می‌شود که مقدار چگالی جریان بحرانی برای رویینگی فولاد آستنیتی سوّم از سه فولاد دیگر بیش‌تر است. دلیل آن را می‌توان با توجه به شکل (٤) (تأثیر عناصر آلیاژی بر نمودار پلاریزاسیون آندی [15,16]) و اثرات مخرّب عنصر منگنز، توضیح داد. همان‌طور که در شکل ٤ مشاهده می‌شود، افزایش عناصر کروم و وانادیم در ترکیب شیمیایی باعث کاهش چگالی جریان بحرانی آندی و در نتیجه، آسانی رویینگی آلیاژ می‌شود. با توجه به نتایج ارائه شده جدول (۱)، میزان کروم فولاد سوّم از دو فولاد اوّل و دوّم کم‌تر و از فولاد چهارم بیش‌تر است. این در حالی است که مقدار چگالی جریان بحرانی رویینگی فولاد آستنیتی سوّم از فولاد چهارم نیز بیش‌تر است که دلیل آن را می‌توان به مقدار بسیار بیش‌تر عنصر منگنز در آن نسبت داد. به‌طور کلّی، منگنز مهم‌ترین عنصر جای‌گزین برای نیکل در طرّاحی فولادهای آستنیتی است که نسبت به نیکل، از قدرت کم‌تری برای پایدارسازی آستنیت برخوردار است. امّا نکته‌ی منفی در مورد عنصر منگنز، افزودن بیش از حد آن است که باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی می‌شود [8-6]. بنابراین، باید مقداری منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد که کم‌ترین اثرات منفی را بر رفتار خوردگی و رویینگی آن داشته باشد. با توجه به این توضیحات، دلیل کم‌تر بودن مقدار چگالی جریان بحرانی رویینگی فولاد آستنیتی اوّل نسبت به سه فولاد دیگر، مقدار کروم بیش‌تر و منگنز کم‌تر آن می‌باشد.

با توجه به نمودارهای شکل (۳)، اثرات مخرب منگنز بر دیگر عوامل رویینگی آشکارتر می‌شود. همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود، چگالی جریان رویین در محدوده‌ی رویینگی، برای فولاد اوّل کم‌ترین و برای فولاد سوّم بیش‌ترین است. دلیل این رفتار هم به مقادیر کروم (شکل (٤)) و منگنز آن مربوط می‌شود. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۱)، فولاد آستنیتی اوّل دارای بیش‌ترین مقدار کروم و فولاد آستنیتی سوّم، دارای بیش‌ترین مقدار منگنز است. همان‌طور که در شکل (٤) نیز مشاهده می‌شود، افزودن کروم باعث کاهش چگالی جریان رویین شده است [15,16].

افزون بر این، در شکل (۳) مشاهده می‌شود که مقدار پتانسیل شکست لایه‌ی رویین برای فولاد آستنیتی سوّم کم‌ترین و برای فولاد اوّل، بیش‌ترین است. دلیل این رفتار هم با توجه به ترکیب شیمیایی فولادها و نتایج ارائه شده در شکل ٤، تفسیر شدنی است. همان‌طور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، افزودن عناصر کروم، وانادیم و سیلسیم باعث افزایش

پتانسیل شکست و در نتیجه، افزایش دامنه‌ی رویینگی شده است [15,16].



شکل ٤ تأثیر عناصر آلیاژی بر نمودار پلاریزاسیون آندی فلزاتی با قابلیّت رویینگی [15,16]

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل‌های (٥- الف) و (٥- ب)، به‌ترتیب نمودارهای نایکویست (Nyquist) (مقادیر اَمپدانس موهومی بر حسب امپدانس حقیقی) حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و فولاد زنگ‌نزن ٣١٦ کم کربن در محلول ٠/١ مولار اسید سولفوریک پس از غوطه‌وری به‌مدّت زمان نیم ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز، نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل (٥- الف) مشاهده می‌شود، چهار نمودار نایکویست مربوط به فولادهای آستنیتی تولیدی، دارای رفتار مشابهی هستند. در ابتدا، در محدوده‌ی فرکانس‌های بالا و میانی، یک حلقه‌ی خازنی و در ادامه و در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار شبه القایی برای هر چهار نمودار مشاهده می‌شود [17]. این در حالی است که در شکل (٥- ب) و برای نمودار نایکویست فولاد زنگ‌نزن ٣١٦ کم کربن، تنها یک حلقه‌ی خازنی ناقص دیده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه‌ی رویین با خواص محافظتی بالا می‌باشد.

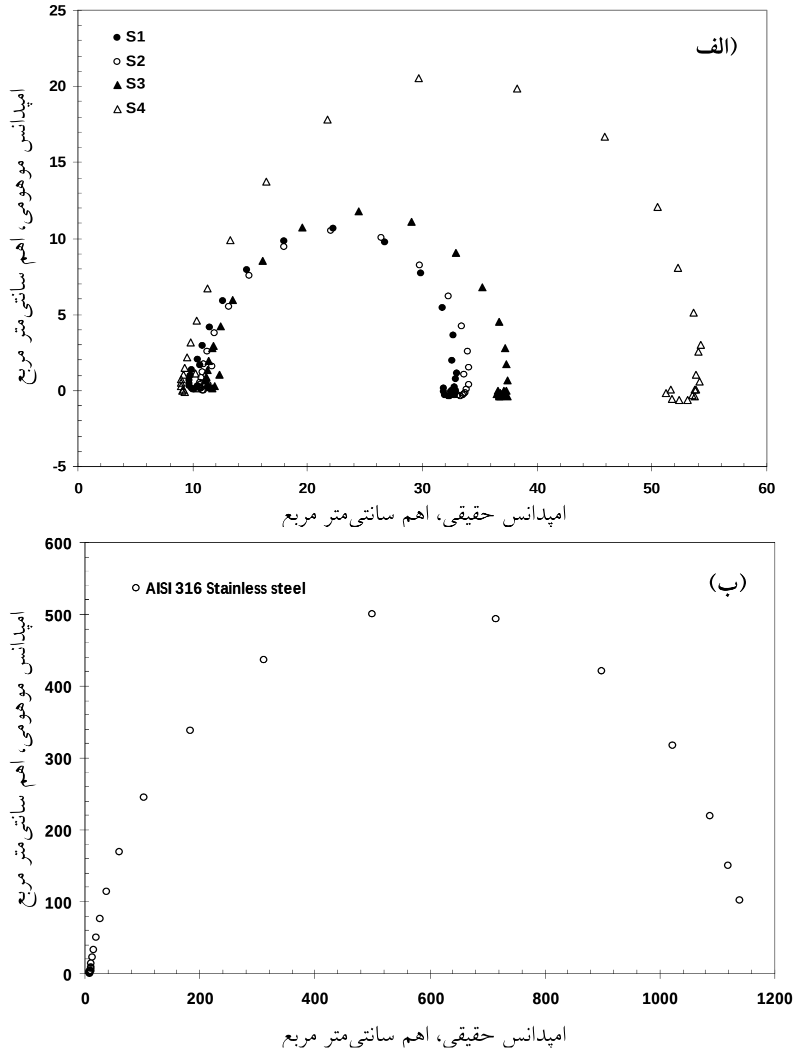
به‌طور کلّی، یک پدیده‌ی الکتروشیمیایی را می‌توان با به‌دست آوردن معادله‌ی امپدانس آن، مطالعه کرد. مثلاً، طیف امپدانس به‌کمک مداری مناسب مدل‌سازی می‌شود و سپس، طیف تجربی مورد نظر با آن تطبیق داده می‌شود و به‌این ترتیب، مقادیر مربوط به اِلمان‌های مدار معادل به‌دست می‌آید. پس از آن، این مقادیر به پدیده‌ای شیمیایی- فیزیکی ارتباط داده می‌شود تا ثابت شود که مدار معادلِ حاصل، نمایش قابل قبولی از پدیده‌های در حال اتفاق است.

برای مدل‌سازی نمودارهای نایکویست مربوط به چهار فولاد آستنیتی تولیدی و فولاد زنگ‌نزن ٣١٦ کم کربن، به‌ترتیب از مدار معادل شکل‌های (٦- الف) و (٦- ب) استفاده شد. در این مدار معادل‌ها، CPE المان فاز ثابت مربوط به فصل مشترک فولاد/ محلول، Rct مقاومت انتقال بار، Lsc القای مربوط به جذب اجزای فعّال الکتروشیمیایی، R_{sc} مقاومت مربوط به جذب اجزای فعّال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول و R_s مقاومت جبران‌ناپذیر محلول می‌باشد [18-20].

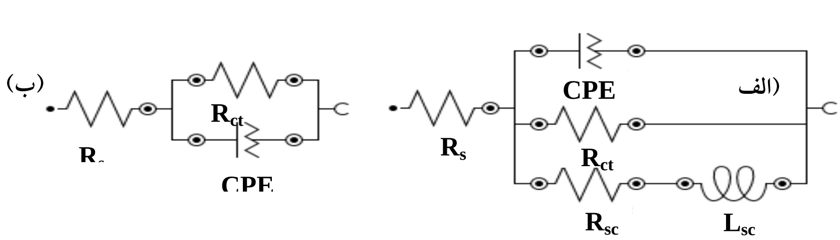
در شکل‌های (٧- الف) و (٧- ب)، نمودارهای نایکویست به‌همراه نمودارهای به‌دست آمده از مدل‌سازی برای چهار فولاد آستنیتی و فولاد زنگ‌نزن ٣١٦ کم کربن، به‌ترتیب با مدار معادل شکل‌های (٦- الف و (٦- ب) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل‌های (٧- الف) و (٧- ب) دیده می‌شود، انطباق مناسبی بین داده‌های حاصل از آزمایش و نمودارهای مدل‌سازی مشاهده می‌شود.

در جدول (٣)، مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از مدار معادل‌های شکل‌های (٦- الف و (٦- ب) و میزان خطای حاصل از مدل‌سازی،

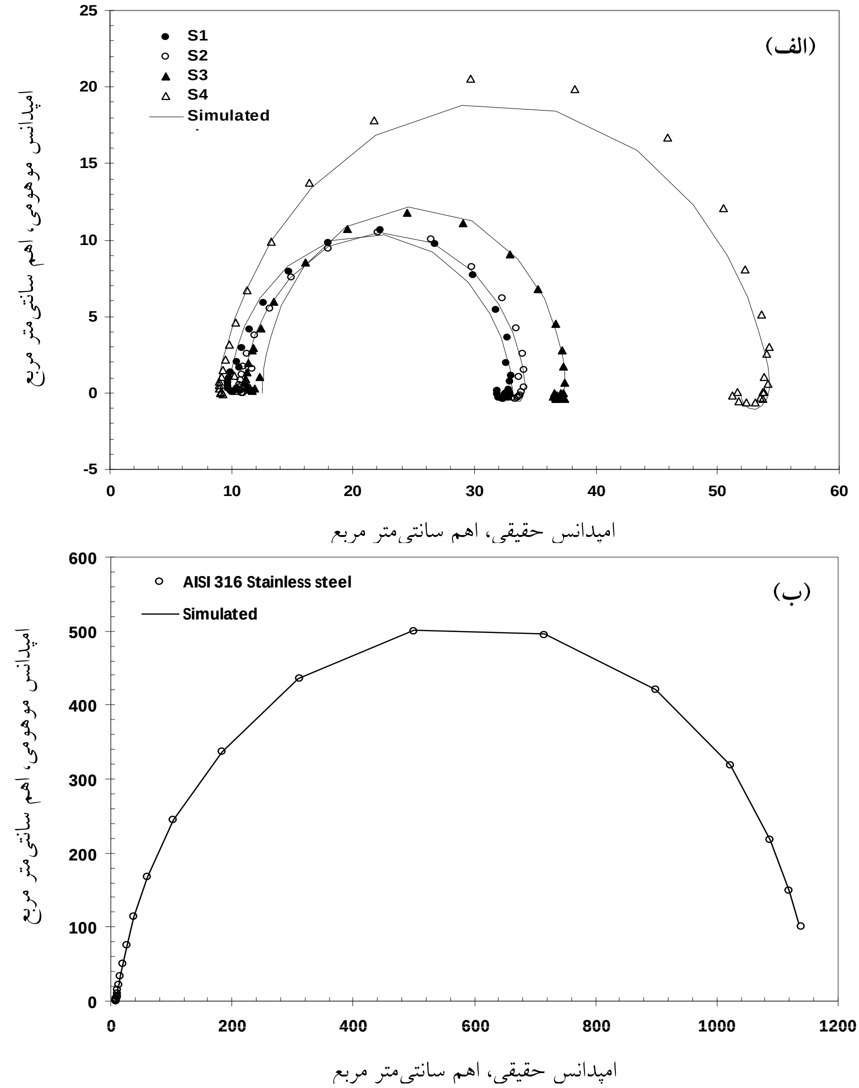
نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، مهم‌ترین المان مقاومت، انتقال بـار اسـت کـه مقدار آن از ۲۳/۳۳ اهم سانتی‌متر مربع برای فـولاد اوّل به ۴۵/۷۶ اهم سانتی‌متر مربع برای فولاد چهارم افزایش یافته است. این در حالی است که مقدار مقاومت انتقال بار برای فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن، برابـر بـا ۱۷۹۰ اهم سانتی‌متر مربع است که مقدار نسبتاً بـالایی اسـت.



شکل ۵ نمودارهای نایکویست؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی کروم و منگنزدار و (ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک پس از نیم ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.



شکل ٦ مدار معادل مناسب برای مدل‌سازی نمودارهای نایکویست؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی تولیدی و (ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن.



شکل ۷ نمودارهای نایکویست و مدل‌سازی شده؛ (الف) چهار فولاد آستنیتی تولیدی و (ب) فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن

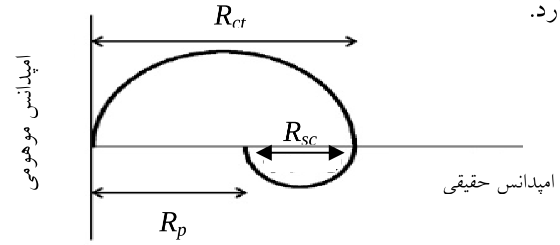
جدول ۳ مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از دو مدار معادل شکل (٦)

	R_s (Ω cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	Y_{0dl} (μF cm^{-2} s^{n-1})	n_{dl}	R_{sc} (Ω cm^2)	L_{sc} (H cm^2)	χ^2
S1	۹/٦	۲۳/۳۳	۱۵۸/۷۵	۰/۹۲۲	۲/۲۱	٦۰۸/۸	۰/۰۵۱
S2	۱۰/۸	۲۳/٤۲	۲۵۷/٤۱	۰/۹۳۲	۳/۱٦	۲۹۷/٦	۰/۰۳۲
S3	۱۱/۳	۲٤/۹۹	۱۱۷/۳٦	۰/۹۸۲	۳/۸۳	۱۹۲/٦۹	۰/۰۹۸
S4	۸/۸	٤۵/۷٦	۱۹۳/۱۸	۰/۹۷۲	٤/۱٤	۱٦٦/۱	۰/۰۷۷
فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ کم کربن	۹/۸	۱۷۹۰	۱٦۸/۱٦	۰/۹۵۸	---	---	۰/۰۳۲

افزون بر این، در جدول (۳) مشاهده می‌شود که مقدار مقاومت ناشی از جذب اجزای فعّال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولادهای آستنیتی با محلول، در محدوده‌ی ۲ تا ۵ اهم سانتی‌متر مربع که محدوده‌ی کوچکی است، تغییر می‌کند.

با توجه به شکل (۸)، مقاومت پلاریزاسیون را

می‌توان با دانستن مقادیر مقاومت انتقال بار و مقاومت ناشی از جذب اجزای فعّال الکتروشیمیایی به‌دست آورد [20]. با استفاده از نتایج ارائه شده در جدول (۳) و کسر مقاومت ناشی از جذب اجزای فعّال الکتروشیمیایی از مقاومت انتقال بار، مشخص می‌شود که مقاومت پلاریزاسیون از فولاد ۱ تا ٤ افزایش می‌یابد. این روند افزایش مقاومت پلاریزاسیون، با کاهش چگالی جریان خوردگی در جدول (۲) مطابقت دارد.



شکل ۸ محاسبه‌ی مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از مقاومت انتقال بار و مقاومت مربوط به جذب اجزای فعّال الکتروشیمیایی [20]

نتیجه‌گیری

۱- بررسی تغییرات پتانسیل مدار باز چهار فولاد کروم و منگنزدار تولیدی در این تحقیق نشان داد که با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز این فولادها مانند فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱٦ کم کربن، به‌سمت مقادیری مثبت منتقل می‌شود.

۲- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چگالی جریان خوردگی مربوط به چهار فولاد کروم و منگنزدار، در محدوده‌ی 10^{-4} آمپر بر سانتی‌متر مربع است و این، نشان‌دهنده‌ی مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی بود.

۳- نتایج این آزمون‌ها هم‌چنین نشان داد که چگالی جریان خوردگی چهار فولاد کروم و منگنزدار، در حدود ۱۰ برابر بیش‌تر از فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱٦ کم کربن است.

٤- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چهار فولاد کروم و منگنزدار همانند فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱٦ کم کربن، دارای رفتار رویینگی مناسبی هستند.

٥- نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان دادند که در نمودارهای نایکویست مربوط به چهار فولاد آستنیتی تولیدی و در محدوده‌ی فرکانس‌های بالا و میانی، یک حلقه‌ی خازنی و در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار شبه القایی مشاهده می‌شود.

٦- نتایج این آزمون‌ها نشان دادند که در نمودار نایکویست مربوط به فولاد زنگ‌نزن ۳۱٦ کم کربن، تنها یک حلقه‌ی خازنی ناقص دیده می‌شود و این نشان‌دهنده‌ی تشکیل لایه‌ی رویین با خواص محافظتی بالا بود.

۷- نتایج مدل‌سازی طیف‌های امپدانس نشان دادند که مقاومت پلاریزاسیون از فولاد ۱ تا ٤ افزایش می‌یابد و این روند، با کاهش چگالی جریان خوردگی به‌دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مطابقت داشت.

مراجع

1. Bae, D.S., Nahm, S.H., Lee, H.M., Kinoshita, H., Shibayama, T., Takahashi, H., "Effect of electron-beam irradiation temperature on irradiation damage of high Mn–Cr steel", *Journal of Nuclear Materials,* vol. 329, pp.1038–1042, (2004).

2. Hosoi, Y., "Recent Research and Development Materials in Japan of Reduced Activation Ferrous", ISIJ International, vol. 30, pp.917–926, (1990).

3. Okada, M., Noda, T., Abe, F., "On the development of low activation materials for fusion reactors", *Journal of Nuclear Materials,* vol. 169, pp.249–256, (1989).
4. Klueh, R.E., Gelles, D.S., Okada, M., Packan, N. H., "Reduced Activation Materials for Fusion Reactors", ASTM STP 1047, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, pp.30–46, (1990).
5. Fenici, P., Boerman, D., Coen, V., Lang, E., Ponti, C., Schule, W., "Properties of Cr-Mn austenitic stainless steels for fusion reactor applications", Nuclear Engineering and Design/Fusion, vol. 1, pp.167–183, (1984).
6. Klueh, R.L., Masiaasz, P.J., Lee, E.H., "Manganese as an Austenite Stabilizer in Fe-Cr-Mn-C Steels", Materials Science and Engineering A, vol. 102, pp.115–124, (1988).
7. Piatti, G., Schiller, P., "Thermal and mechanical properties of Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels for fusin reactor application", *Journal of Nuclear Materials,* vol. 141, pp.417–426, (1986).
8. Foldeaki, M., Ledbetter, H., "Magnetic properties of Cr-Mn austenitic stainless steels", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* vol. 110, pp.185–196, (1992).
9. Onozuka, M., Saida, T., Hirai, S., Kusuhashi, M., Sato, I., Hatakeyama, T., "Low-activation Mn–Cr austenitic stainless steel with further reduced content of long-lived radioactive elements", *Journal of Nuclear Materials,* vol. 255, pp.128–138, (1998).
10. Betova, I., Bojinov, M., Englund, A., Fabricius, G., Laitinen, T., Makela, K., Saario, T., Sundholm, G., "Contact electric impedance and resistance studies of the conduction mechanism in passive films on ferrous alloys", Electrochim Acta, vol. 46, pp.3627–3640, (2001).
11. Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Saario, T., Sundholm, G., "Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions", Electrochim Acta, vol. 44, pp.247–261, (1998).
12. Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., Makela, K., Pohjanne, P., Saario, T., "The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure", Corrosion Science, vol. 44, pp.2675–2697, (2002).
13. Zhao J., Chen G., "The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO_2-saturated brine solution", Electrochimica Acta, vol. 69, pp.247– 255, (2012).
14. Ruhi, G., Modi, O.P., Singh, I.B., "Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol–gel alumina coatings in chloride containing acidic environments", Corrosion Science, vol. 51, pp.3057–3063, (2009).
15. Roberge, P.R., "Handbook of Corrosion Engineering", McGraw-Hill Company, (2000).
16. Perez, N., "Electrochemistry and Corrosion Science", Kluwer Academic Publishers, (2004).

17. Hermas, A.A., Morad, M.S., "A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions", Corrosion Science, vol. 50, pp.2710–2717, (2008).
18. Bojinov, M., "The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions", Electrochimica Acta, vol. 42, pp.3489–3498, (1997).
19. Bojinov, M., "Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions", *Journal of Solid State Electrochemistry,* Vol. 1, pp.161–171, (1997).
20. David A. Harrington, P. van den Driessche, "Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy", Electrochimica Acta, vol. 56, pp.8005–8013, (2011).